

10/552259

JC20 Rec'd PCT/PTO 0.5 OCT 2005

PATENT
(Docket No. 01084)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:
Hubert Baumgart
Uwe Meisenburg
Jan Weikard
Markus Mechtel
Wolfgang Fischer

Serial No.: This application is a National
Phase Application of PCT/2004/090057, filed
11. March 2004.

Filed: herewith

For: Mixtures Containing Initiators Which Can Be
Activated By Actinic Radiation And Two And
More Component Systems, Method For The
Production And Use Thereof

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

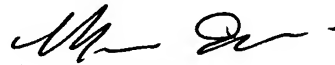
Group Art Unit: Unknown

Examiner: Unknown

I hereby certify that the attached correspondence is
being deposited with the United States Postal Service in
an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee"
Mailing Label No. **ER 193 000 635 US**, addressed to Box
PCT, Commissioner for Patents, P.O. BOX 1450,
Alexandria, Virginia 22313-1450, on the date shown
below.

October 5, 2005

Date


Marjorie Ellis

☒ X

PCT Published Application cover sheet only

552,259

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090057 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/16, C08G 18/81, 18/62

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002475

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. März 2004 (11.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10316890.7 12. April 2003 (12.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44 A, 48163 Münster (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE). WEIKARD, Jan [DE/DE]; Bergstr. 115a, 51519 Odenthal (DE). MECHTEL, Markus [DE/DE]; Am Vorend 9a, 51467 Bergisch-Gladbach (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Eschendonk 6, 40668 Meerbusch (DE).

(74) Anwalt: MÜNCH, Volker; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MIXTURES CONTAINING INITIATORS WHICH CAN BE ACTIVATED BY ACTINIC RADIATION AND TWO AND MORE COMPONENT SYSTEMS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT AKTINISCHER STRAHLUNG AKTIVIERBARE INITIATOREN ENTHALTENDE MISCHUNGEN SOWIE ZWEI- UND MEHRKOMONENTENSYSTEME, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to mixtures devoid of isocyanate reactive functional groups, containing, as a majority or as only reactive functional groups: isocyanate groups and no groups which can be activated by actinic radiation or, isocyanate groups and groups which can be activated by actinic radiation. Said mixture also comprises at least one initiator which can be activated by actinic radiation and initiators which can be activated by actinic radiation, containing two or more component systems made of (I) components devoid of isocyanate groups, containing groups which can be activated by actinic radiation and isocyanate reactive functional groups in a majority or as the only reactive functional groups, and (II) components devoid of isocyanate reactive functional groups containing, as a majority or as the only reactive functional groups, isocyanate groups and no groups which can be activated by actinic radiation or, isocyanate groups and groups which can be activated by actinic radiation, wherein a considerable number of the total amount of initiators are provided in said components (II). The invention also relates to methods for the production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freie Mischungen, enthaltend - Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder - Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen; sowie mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator; sowie durch aktinische Strahlung aktivierbare Initiatoren enthaltende Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, bestehend aus (I) von Isocyanatgruppen freien Komponenten, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, und (II) von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponenten, enthaltend - Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder - Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, worin die überwiegende oder die gesamte Menge Initiators in den Komponenten (II) vorhanden ist; sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 2004/090057 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Initiatoren enthaltende Mischungen sowie Zwei- und Mehrkomponentensysteme, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mischungen und neue Zwei- und Mehrkomponentensysteme, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Initiatoren enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Zwei- und Mehrkomponentensystemen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare
- 10 Initiatoren enthalten. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Initiatoren enthaltenden Mischungen als Vernetzungsmittelkomponenten in Zwei- und Mehrkomponentensystemen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Zwei- und
- 15 Mehrkomponentensysteme, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Initiatoren enthalten, zur Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Massen, insbesondere zur Verwendung als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als Vorprodukte für Folien und Formteile zur Herstellung von Beschichtungen,
- 20 Klebschichten, Dichtungen, Folien und Formteilen.

Hier und im Folgenden wird unter aktinischer Strahlung energiereiche elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere

25 UV-Strahlung, und energiereiche Strahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, Neutronenstrahlung oder Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Die Härtung von härtbaren Massen durch die kombinierte Einwirkung von

30 Hitze und aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

Zwei- und Mehrkomponentensysteme, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Initiatoren enthalten und der Herstellung von Dual-Cure-härtbaren Massen dienen, sind bekannt.

5

So ist aus dem amerikanischen Patent US 4,342,793 A eine Dual-Cure-härtbare Masse bekannt, die als isocyanatreaktive Bestandteile gesättigte Polyole, wie hydroxyfunktionelle (Meth)Acrylat(co)polymerisate, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Reaktivverdünner, wie 1,6-
10 Hexandioldiacrylat, durch UV-Strahlung aktivierbare Initiatoren, wie Benzoin, Benzoinether, Michlers Keton oder chlorierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, und Polyisocyanate enthält.

Bekanntermaßen haben solche härtbaren Massen wegen der hohen
15 Reaktivität der Polyisocyanate keine langen Lagerzeiten, Topfzeiten oder Verarbeitungszeiten, weswegen die Polyisocyanate bis zur Verarbeitung getrennt von den Bestandteilen mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen gelagert werden müssen. Die resultierenden Systeme werden deshalb als Zwei- oder Mehrkomponentensysteme bezeichnet.

20

Wie aus Spalte 10, Zeilen 7 bis 29, i. V. m. Spalte 13, Zeilen 31 bis 33, und Spalte 14, Zeile 32 bis 34, der Patentschrift US 4,342,793 A hervorgeht, werden die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Initiatoren i. V. m. den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Reaktivverdünnern
25 verwendet.

Diese bekannten Dual-Cure-härtbare Massen weisen eine hohe Reaktivität und eine hohe Vernetzungsgeschwindigkeit auf, was an und für sich ein Vorteil wäre. Andererseits wird aber ihre Lagerstabilität in
30 Mitleidenschaft gezogen. Um zu verhindern, dass die Dual-Cure-härtbaren Massen bereits vor der Zugabe der Polyisocyanate polymerisieren,

werden den Mischungen aus Reaktivverdünnern und Polyolen Inhibitoren der radikalischen Polymerisation zugesetzt. Diese können aber zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, die die Härtung der Dual-Cure-härtbaren Massen und damit die Eigenschaften der hieraus hergestellten
5 gehärteten Massen nachteilig beeinflussen.

Vergleichbare Zwei- und Mehrkomponentensysteme gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1 hervor. Sie enthalten Verbindungen A), die radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen und
10 beispielsweise Hydroxylgruppen oder Isocyanatgruppen aufweisen, Verbindungen B), die radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen und beispielsweise die komplementären Isocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen aufweisen, und Photoinitiatoren D). Die Verbindungen A) und B) müssen getrennt voneinander, d. h. als voneinander verschiedene
15 Komponenten, gelagert werden. Es geht aus der DE 198 18 735 A 1 nicht hervor, ob die Photoinitiatoren D) bereits vor dem Vermischen der Komponenten in einer der Komponenten vorliegen - und wenn ja, in welcher - oder ob sie erst den durch das Vermischen resultierenden Dual-Cure-härtbaren Massen hinzugefügt werden.

20

Des Weiteren gehen aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 00 528 A 1 und der europäischen Patentanmeldung EP 1 085 065 A 2 Dual-Cure-härtbare Massen hervor, die aus

- 25 a) einem Urethan(meth)acrylat, das (Meth)Acryloylgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweist,
- b) gegebenenfalls einem weiteren Polyisocyanat,
- 30 c) einem die radikalische Polymerisation initiierenden UV-Initiator und

- d) einem oder mehreren mit Isocyanaten reaktiven Verbindung(en), wie gesättigte Polyole,

bestehen. Vorzugsweise werden die Dual-Cure-härtbaren Massen als
5 Zweikomponentensysteme hergestellt. Dabei enthält die Komponente (I) die Bestandteile (a) + (b), und die Komponente (II) die Bestandteile (c) + (d). Die bekannten Dual-Cure-härtbaren Massen lassen aber, was ihre Vernetzungsgeschwindigkeit und die Vernetzungsdichte der hieraus hergestellten gehärteten Massen betrifft, stark zu wünschen übrig.

10

Es besteht daher ein Bedürfnis nach Zwei- oder Mehrkomponentensystemen, die einerseits besonders lagerstabil sind und andererseits Dual-Cure-härtbare Massen liefern, die sich rasch aushärten lassen und von Störungen freie gehärtete Massen bilden.

15

Dieses Bedürfnis ist auf dem Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) besonders dringend, da hier die Anforderungen an die Lagerstabilität der Zwei- oder Mehrkomponentensysteme und die Qualität der hieraus hergestellten Beschichtungen besonders hoch sind. So müssen die
20 Komponenten mehrere Monate bei Raumtemperatur oder auch darüber bis zu 40 °C gelagert werden können, ohne dass eine Verschlechterung ihrer technologischen Eigenschaften eintritt. Solch hohe Lagertemperaturen und lange Lagerzeiten treten vor allem bei der Verschiffung in Container während des Sommers auf. Ebenso müssen die
25 Komponenten im Lackierbetrieb in den Ringleitungen, in den Förderaggregaten, wie Zahnradpumpen, und/oder bei der Mahlung pigmentierter Komponenten in Mahlaggregaten hohe und auch andauernde Scherkräfte, die lokal oder insgesamt zur Temperaturerhöhung der Komponenten führen können, überstehen, ohne
30 dass sich dabei die technologischen Eigenschaften, etwa durch vorzeitige Polymerisation, nachteilig verändern. Die durch Temperaturbelastung und

mechanische Belastung hervorgerufenen Schäden können noch durch die Einwirkung von Licht verschlimmert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue, mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltende Zwei- oder Mehrkomponentensysteme zur Verfügung zu stellen, die aus

(I) mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, und

(II) mindestens einer von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponente, enthaltend

- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder
- Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen,

als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen,

bestehen und die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern deren Komponenten (I) lange Zeit auch bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise bei ihrer Verschiffung in Container während des Sommers auftreten, ohne Verlust ihrer technologischen Eigenschaften gelagert werden können, und auch hohen

- und andauernden Scherkräften widerstehen können, wie sie beispielsweise bei ihrer Verarbeitung insbesondere im Lackierbetrieb in Ringleitungen, in Förderaggregaten, wie Zahnrادpumpen, und/oder bei der Mahlung pigmentierter Komponenten (I) in Mahlaggregaten auftreten
5 und lokal oder insgesamt zur Temperaturerhöhung der Komponenten führen. Insgesamt sollen sich die technologischen Eigenschaften ihrer Komponenten (I) bei mechanischer und/oder thermischer Belastung nicht nachteilig verändern - und dies auch nicht unter der Einwirkung von Licht.
- 10 Die neuen, mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensysteme sollen Dual-Cure-härtbare Massen liefern, die sich insbesondere als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als Vorprodukte für Folien und Formteile eignen. Die neuen Dual-Cure-
15 härtbaren Massen sollen sich problemlos und rasch aushärten lassen und gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Folien und Formteile, bilden, die frei von Störungen sind und hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.
- 20
- Demgemäß wurden die neuen, von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Mischungen gefunden, die
- 25
- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder
 - Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare
30 Gruppen

als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen sowie mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthalten und im folgenden als »erfindungsgemäße Mischungen« bezeichnet werden.

5

Außerdem wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen als Vernetzungsmittelkomponenten (Komponenten II) von Zwei- oder Mehrkomponentensystemen gefunden.

10 Außerdem wurden die neuen, mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, bestehend aus

15 (I) mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, und

20 (II) mindestens einer von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponente, enthaltend

- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder

25

- Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen,

30 worin die überwiegende oder die gesamte Menge des durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiators in der oder den Komponente(n) (II) vorhanden ist, gefunden.

Im Folgenden werden die neuen, mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensysteme zusammenfassend als »erfindungsgemäße Systeme« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensystemen, bestehend aus

10

(I) mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, und

15

(II) mindestens einer von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponente, enthaltend

20

- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder

- Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen,

25

als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen,

durch separate Herstellung der Komponenten (I) und (II) gefunden, bei dem man die überwiegende oder die gesamte Menge des durch

30

aktinische Strahlung aktivierbaren Initiators der oder den Komponente(n) (II) zusetzt.

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von mindestens
5 einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensystemen als »erfindungsgemäße Verfahren« bezeichnet.

Außerdem wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Systeme für
10 die Herstellung von Dual-Cure-härtbaren Massen, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen und Isoyanatgruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen sowie
15 mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator, gefunden.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
20 Fachmann nicht vorhersehbar, dass die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mischungen, der erfindungsgemäßen Systeme, des erfindungsgemäßen Verfahrens und ihrer erfindungsgemäßen Verwendungen gelöst werden konnte.

25 Dies ist vor allem überraschend, weil zu erwarten stand, dass die hochreaktiven freien Isocyanatgruppen der erfindungsgemäßen Mischungen und der Komponenten (II) der erfindungsgemäßen Systeme bei der Herstellung, der Lagerung und der Verarbeitung der erfindungsgemäßen Mischungen und der Komponenten (II) der
30 erfindungsgemäßen Systeme unerwünschte Reaktionen mit den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Initiatoren eingehen.

Insbesondere war es überraschend, dass die Komponenten (I) der erfindungsgemäßen Systeme lange Zeit auch bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise bei ihrer Verschiffung in Container während des
5 Sommers auftreten, ohne Verlust ihrer technologischen Eigenschaften gelagert werden konnten, und auch hohen und andauernden Scherkräften widerstanden, wie sie beispielsweise bei ihrer Verarbeitung insbesondere im Lackierbetrieb in Ringleitungen, in Förderaggregaten, wie Zahnradpumpen, und/oder bei der Mahlung pigmentierter Komponenten
10 (I) in Mahlaggregaten auftreten und lokal oder insgesamt zur Temperaturerhöhung der Komponenten (I) führen. Insgesamt veränderten sich die technologischen Eigenschaften der Komponenten (I) bei mechanischer und/oder thermischer Belastung nicht nachteilig - und dies auch nicht unter der Einwirkung von Licht.

15

Die erfindungsgemäßen Systeme lieferten erfindungsgemäße Dual-Cure-härtbare Massen, die sich insbesondere als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als Vorprodukte für Folien und Formteile eigneten. Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen
20 ließen sich problemlos und rasch aushärten und bildeten erfindungsgemäße gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Folien und Formteile, die frei von Störungen waren und hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aufwiesen.

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen und Systeme bzw. die Komponenten (I) und (II) sind flüssig. Dies bedeutet, dass die Komponenten (I) und die erfindungsgemäßen Mischungen oder Komponenten (II) wässrige, organische und/oder wässrige-organische molekulardisperse Lösungen
30 und/oder Dispersionen sind. Vorzugsweise enthalten die Komponenten (I)

und (II) ihre Bestandteile in der Form von molekulardispersen Lösungen und/oder Dispersionen in organischen Lösemitteln.

- Bevorzugt werden inerte, d. h. nicht isocyanatreaktive, organische
- 5 Lösemittel eingesetzt, die die Dual-Cure-Härtung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen nicht inhibieren und/oder keine störenden Wechselwirkungen mit Bestandteilen der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen eingehen. Der Fachmann kann daher geeignete Lösemittel leicht anhand ihres bekannten Lösevermögens und ihrer
- 10 Reaktivität auswählen. Beispiele geeigneter Lösemittel sind aus D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, bekannt.
- 15 Die erfindungsgemäßen Mischungen können für die unterschiedlichsten Verwendungszwecke eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als Vernetzungsmittelkomponenten (Komponenten II) in den erfindungsgemäßen Systemen verwendet. Die erfindungsgemäßen Mischungen werden daher nachfolgend im Zusammenhang mit den
- 20 Komponenten II der erfindungsgemäßen Systeme im Detail beschrieben. Das dort Gesagte gilt für die erfindungsgemäßen Mischungen sinngemäß.

- Der Festkörpergehalt der Komponenten (I) der erfindungsgemäßen Systeme, d. h. ihr Gehalt an Bestandteilen, die nach der Herstellung und
- 25 der Härtung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen die erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen mit aufbauen, kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem nach der Reaktivität und der Löslichkeit und/oder Dispergierbarkeit der Bestandteile, der Anzahl der in ihnen enthaltenen reaktiven funktionellen Gruppen sowie nach der
- 30 gewünschten Viskosität der Komponenten (I). Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Komponenten (I) bei 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 80,

besonders bevorzugt 15 bis 75, ganz besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Komponente (I).

5 Ebenso kann der Festkörpergehalt der Komponenten (II), d. h. ihr Gehalt an Bestandteilen, die nach der Herstellung und der Härtung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen die erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen mit aufbauen, sehr breit variieren. Auch er richtet sich vor allem nach der Reaktivität und der Löslichkeit und/oder Dispergierbarkeit der Bestandteile, der Anzahl der in ihnen enthaltenen reaktiven funktionellen Gruppen sowie nach der gewünschten Viskosität der Komponenten (II). Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Komponenten (I) bei 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 75, ganz besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Komponente (II).

15

Die erfindungsgemäßen Systeme sind Zwei- und Mehrkomponentensysteme.

Die Mehrkomponentensysteme bestehen aus mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente (I) und mindestens zwei von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponenten (II) oder aus mindestens zwei von Isocyanatgruppen freien Komponenten (I) und mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente (II). Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Systeme Zweikomponentensysteme, die aus einer Komponente (I) und einer Komponente (II) bestehen.

Die erfindungsgemäßen Systeme enthalten mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator. Vorzugsweise werden mindestens zwei, insbesondere zwei oder drei, Initiatoren eingesetzt.

- Der Initiator wird durch energiereiche elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und energiereiche Strahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, 5 Neutronenstrahlung oder Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, aktiviert und initiiert dadurch die Härtung über die in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen enthaltenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen.
- 10 Vorzugsweise sind die Initiatoren Photoinitiatoren. Bevorzugt wird der Photoinitiator oder werden die Photoinitiatoren aus der Gruppe, bestehend aus unimolekularen (Typ I) und bimolekularen (Typ II) Photoinitiatoren ausgewählt. Besonders bevorzugt werden die Photoinitiatoren des Typs I aus der Gruppe, bestehend aus Benzophenonen in Kombination mit 15 tertiären Aminen, Alkylbenzophenonen, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Anthron und halogenierten Benzophenonen, und die Photoinitiatoren des Typs II aus der Gruppe, bestehend aus Benzoinen, Benzoinderivaten, insbesondere Benzoinethern, Benzilketalen, Acylphosphinoxiden, insbesondere bei, 4,6- 20 Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, Phenylglyoxylsäureestern, Campherchinon, alpha-Aminoalkylphenonen, alpha,alpha-Dialkoxyacetophenonen und alpha-Hydroxyalkylphenonen, ausgewählt.
- 25 Erfindungsgemäß ist die überwiegende Menge, d. h. mehr als 50 Gew.-%, des jeweils vorhandenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Initiators oder seine gesamte Menge, insbesondere seine gesamte Menge, in der oder den Komponente(n) (II) enthalten. Der Gehalt an Initiator in der oder den Komponente(n) (II) kann breit variieren und richtet sich in erster Linie 30 nach der Menge an Initiator, die für die Härtung mit aktinischer Strahlung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen, die aus der oder

den betreffenden Komponente(n) (II) hergestellt werden, notwendig bzw. vorteilhaft ist. Vorzugsweise liegt dieser Gehalt bei 0,1 bis 15, bevorzugt 0,2 bis 12, besonders bevorzugt 0,3 bis 10, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 8 insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper
5 der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Masse.

Die Komponente (I) ist frei von Isocyanatgruppen. Sie enthält mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen.

10

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen enthalten mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer
15 Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen.

20

Vorzugsweise werden die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Halogen-Einzelbindungen, Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-
25 und Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen und -Doppelbindungen sowie Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen, ausgewählt. Insbesondere sind die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen"). Vorzugsweise sind die Doppelbindungen in mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen,
30 ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-,

Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylethergruppen und Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylestergruppen, vorhanden. Insbesondere sind die Doppelbindungen Acrylatgruppen.

Der Gehalt der Komponenten (I) an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Reaktivität der Gruppen und der Vernetzungsdichte, die in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen, die aus den mit Hilfe der betreffenden Komponenten (I) hergestellten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen gebildet werden, vorliegen soll. Vorzugsweise liegt dieser Gehalt bei 1 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 4 und insbesondere 2 bis 3 mEqu/g.

Vorzugsweise werden die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen, primären und sekundären Aminogruppen sowie Iminogruppen, ausgewählt. Insbesondere werden Hydroxylgruppen verwendet.

Der Gehalt der Komponenten (I) an isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Reaktivität der Gruppen und der Vernetzungsdichte, die in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen, die aus den mit Hilfe der betreffenden Komponenten (I) hergestellten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen gebildet werden, vorliegen soll. Vorzugsweise liegt dieser Gehalt bei 1 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 4 und insbesondere 2 bis 3 mEqu/g.

Die vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung härtbaren Gruppen und die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen sind die in der

überwiegenden Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen in der Komponente (I). »Überwiegende Anzahl« bedeutet, dass die betreffenden reaktiven funktionellen Gruppen mehr als 50, vorzugsweise mehr als 60 und insbesondere mehr als 70 Äquivalent-
5 %, jeweils bezogen auf alle in der Komponente (I) vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen, ausmachen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den ggf. vorhandenen, von den vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen
10 verschiedenen, zusätzlichen, reaktiven funktionellen Gruppen um thermisch aktivierbare, reaktive funktionelle Gruppen, wie Carboxylgruppen, Methylolethergruppen, Epoxidgruppen und/oder blockierte Isocyanatgruppen, wie sie üblicherweise in Einkomponentensystemen eingesetzt werden.

15

Die vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen und die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen können in den unterschiedlichsten Bestandteilen der Komponenten (I) vorliegen.

20 So können die beiden Arten von Gruppen in ein und denselben niedermolekularen, oligomeren und/oder polymeren Bestandteilen vorliegen. Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen einerseits und die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen andererseits können auch in verschiedenen, von den jeweiligen anderen Gruppen freien
25 niedermolekularen, oligomeren und/oder polymeren Bestandteilen vorliegen. Die Auswahl der Bestandteile richtet sich in erster Linie nach dem anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil, das die erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen, die aus den betreffenden, mit Hilfe der Komponenten (I) hergestellten
30 erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen gebildet werden, haben sollen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Oligomer eine Verbindung verstanden, welche im Allgemeinen im Mittel 2 bis 15 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einem
5 Polymeren wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im Allgemeinen im Mittel mindestens 10 Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

10 Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im Wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im Allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

15

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner, die mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung(en) enthalten, sind olefinisch ungesättigte Monomere, bevorzugt vinylaromatische Monomere und Acrylate, insbesondere Acrylate, mit
20 mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung und vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier und insbesondere mindestens fünf radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Geeignete Reaktivverdünner werden im Detail in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
25 Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner«, Seiten 491 und 492, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 6, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 65, in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 11, Zeilen 31 bis 33, in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 35, oder dem
30 deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 4, Zeile 36, bis Seite 5, Zeile

56, beschrieben. Vorzugsweise werden Pentaerythritetraacrylat und/oder Dipentaerythritpentaacrylat verwendet.

Geeignete als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere, die
5 mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, mit aktinischer Strahlung
aktivierbare Bindung(en) enthalten, weisen üblicherweise ein
zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von
1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein
Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders
10 bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23 °C bevorzugt
eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas auf. Vorzugsweise werden sie in
einer Menge in den Komponenten (I) eingesetzt dass in den hieraus
hergestellten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen ein Gehalt
an Bindemitteln von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-%
15 besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis
35 Gew.-% und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den
Festkörper der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Masse, resultiert.

Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze entstammen den Oligomer-
20 und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen
(Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten,
Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten,
Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazenenacrylaten und den
entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt,
25 die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher
Urethan(meth)acrylate, Phosphazenen(meth)acrylate und/oder
Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate,
insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

30 Die Urethan(meth)acrylate werden erhalten durch Umsetzung eines
Di- oder Polyisocyanats mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der

Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmitteln, Di- bzw. Polyisocyanaten und Hydroxyalkylestern werden dabei bevorzugt so gewählt, dass

- 10 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und
 - 15 2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.
- 20 Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird, und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen
- 25 an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.
- 30 Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen

eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

5

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, dass entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-
10 Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate seien auch die
15 folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionellen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritannien;
 - 20 - Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
 - Ebecryl® 284, 294, IRR 351, 5129 oder 1290 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
 - Roskydal® LS 2989, LS 2337 oder LS 2308 der Firma Bayer AG,
25 Deutschland;
 - Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
 - Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.
- 30 Hydroxylgruppenhaltige Urethan(meth)acrylate sind beispielsweise aus den Patentschriften US 4,634,602 A oder US 4,424,252 A bekannt.

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner mit mindestens einer, insbesondere mindestens zwei, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe(n) üblicher und bekannte Alkohole, Diole und Polyole.

5

Beispiele geeigneter oligomerer oder polymerer Bindemittel, die mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe(n) enthalten, sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Oligomere
10 oder Polymere, wie (Meth)Acrylat(co)polymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyhamstoffe, von denen die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die
15 Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte, insbesondere aber (Meth)Acrylat(co)polymerisate und Polyester, vorteilhaft sind.

Besonders gut geeignete (Meth)Acrylatcopolymerisate weisen

- 20 - eine OH-Zahl von 100 bis 220, vorzugsweise 130 bis 200, bevorzugt 140 bis 190 und insbesondere 145 bis 180 mg KOH/g,
- eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60, insbesondere -25 bis +40°C,
- 25 - ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 Dalton, insbesondere 1.500 bis 5.000 Dalton, und
- ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 40.000 Dalton, insbesondere 3.000 bis 20.000 Dalton, auf.
- 30

Die (Meth)Acrylatcopolymerisate enthalten eine ihrer OH-Zahl entsprechende Menge an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert, wovon

- 5 (a1) 20 bis 90, vorzugsweise 22 bis 85, bevorzugt 25 bis 80 und insbesondere 28 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylaten, und
- 10 (a2) 20 bis 80, vorzugsweise 15 bis 78, bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 72 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a), aus der Gruppe, bestehend aus sonstigen hydroxylgruppenhaltigen olefinisch
- 15 ungesättigten Monomere,

ausgewählt werden.

Beispiele geeigneter 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) sind

20 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, wovon 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat besonders vorteilhaft ist und bevorzugt verwendet wird.

Beispiele geeigneter sonstiger hydroxylgruppenhaltiger olefinisch

25 ungesättigter Monomere (a2) sind Hydroxyalkylester von olefinisch ungesättigten Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren und sauren Phosphor- und Schwefelsäureestern, insbesondere Carbonsäuren, wie Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure und Crotonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure. Sie leiten sich

30 von einem Alkylenglykol ab, der mit der Säure verestert ist, oder sie sind durch die Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid

- oder Propylenoxid erhältlich. Bevorzugt werden die Hydroxyalkylester, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, verwendet, insbesondere, 2-Hydroxyethyl- oder 3-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan- oder Octahydro-
5 4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat oder -monomethacrylat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole, wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet.
- 10 Diese höherfunktionellen Monomeren (a2) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A)
15 führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

- Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-
20 Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a2) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise nicht als alleinige Monomere (a2), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat, eingesetzt.

- 25 Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus den vorstehend aufgeführten olefinisch ungesättigten Säuren, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül, insbesondere eine Versatic®-Säure, oder anstelle der
30 Umsetzungsprodukte eine äquivalenten Menge an den vorstehend aufgeführten olefinisch undgesättigten Säuren, insbesondere

Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

Nicht zuletzt sind Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere als Monomere (a2) geeignet, die durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere (a1) und (a2) herstellbar sind.

Außer den Hydroxylgruppen können die (Meth)Acrylatcopolymerisate noch andere isocyanatreaktive funktionelle Gruppen, wie primäre und sekundäre Aminogruppen, enthalten.

Außer den vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen können die (Meth)acrylatcopolymerisate noch zusätzliche, thermisch aktivierbare, reaktive funktionelle Gruppen, wie Carboxylgruppen, Methylolethergruppen, Epoxidgruppen und/oder blockierte Isocyanatgruppen, in untergeordneten Mengen enthalten.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a3), mit deren Hilfe isocyanatreaktive Aminogruppen und zusätzliche, thermisch aktivierbare, reaktive funktionelle Gruppen in die (Meth)Acrylatcopolymerisaten eingeführt werden können, sind

(a31) Monomere, die mindestens eine Aminogruppe pro Molekül tragen, wie

- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methylaminoethylacrylat; und/oder

5 (a32) Monomere, die mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie

- Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder
10 Itaconsäure;

- olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;

- Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder
15 Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder

- Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder
20 Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).

(a33) Epoxidgruppen enthaltende Monomere, wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure,
25 Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

Darüber hinaus können die (Meth)Acrylatcopolymerisate noch mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (a4) einpolymerisiert enthalten, das im wesentlichen oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen ist,
30 wie:

Monomere (a41):

Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethoxytriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (31) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A 1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Hierbei sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a41) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

Monomere (a42):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen,

stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt. Vinylester dieser Art werden unter der Marke VeoVa® vertrieben (vgl. auch Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598).

Monomere (a43):

Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:

20



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele

geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; und/oder Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a33) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, dass auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

Monomere (a44):

Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

Monomere (a45):

Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Monomere (a46):

- 5 Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendi halogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether
10 und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

Monomere (a47):

- 15 Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

Monomere (a48):

- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n
20 von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis
25 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile
30 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

Die Monomeren (a1) und (a2) sowie (a3) und/oder (a4) werden so ausgewählt, dass die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren.

- 5 Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Poly(meth)acrylaten näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

10

$$n = x$$

$$1/T_g = \sum_{n=1} W_n / T_{g_n}; \quad \sum_n W_n = 1$$

- 15 T_g = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats;
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;
 T_{g_n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und
 x = Anzahl der verschiedenen Monomeren.

20

- Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisate weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder
 25 diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 200°C.

30

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 A 1, DE 28 48 906 A 1, DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE 196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 5 98/02466 beschrieben. Die Copolymerisation kann indes auch in Polyolen als Reaktionsmedium durch geführt werden, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 243 A 1 beschrieben wird.

Beispiele geeigneter radikalischer Initiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di- 10 tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.- Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl- hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise 15 Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden.

20 Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A 1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben.

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem 25 Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-% beträgt.

Des weiteren können Thiocarbonylthio-Verbindungen oder Mercaptane wie Dodecylmercaptan als Kettenübertragungsmittel oder Molekulargewichtsregler verwendet werden.

- 5 Weitere als Bindemittel gut geeignete Oligomere und Polymere werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Uniqema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der Firma CCP, unter
10 den Handelsnamen Crodapol® 0-25, 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

- Vorzugsweise werden die Reaktivverdünner und die Bindemittel nach Art
15 und Menge so ausgewählt, dass die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen nach ihrer Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen
20 Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind (vgl. hierzu das deutsche Patent DE 197 09 467 C 2).

- Der Gehalt der Komponenten (I) an den vorstehend beschriebenen
25 Reaktivverdünnern und Bindemitteln kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Reaktivität dieser Bestandteile und der Anzahl der hierin vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen und dem anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil, das die erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen, die aus den mit Hilfe der betreffenden
30 Komponenten (I) hergestellten Dual-Cure-härtbaren Massen gebildet werden, haben sollen. Vorzugsweise wird der Gehalt der Komponenten (I)

an den Reaktivverdünnern und Bindemitteln, insbesondere den Bindemitteln, so eingestellt, dass in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen ein Gehalt an Reaktivverdünnern und Bindemitteln, insbesondere an Bindemitteln, von 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen, resultiert.

Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen können die Komponenten (I) noch mindestens einen üblichen und bekannten Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus von den vorstehend beschriebenen Bindemitteln verschiedenen, rein physikalisch härtenden Bindemitteln; von den nachstehend beschriebenen Isocyanatoacrylaten und Polyisocyanaten verschiedenen Vernetzungsmitteln; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorbern und reversiblen Radikalfängern (HALS); Antioxidantien; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammenschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, enthalten.

25

Diese und weitere geeignete Bestandteile werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, beschrieben.

Die Komponenten (I), die die vorstehend beschriebenen Bestandteile enthalten, werden vor allem für die Herstellung von erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen, insbesondere Beschichtungsstoffe (speziell Klarlacke), Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Vorprodukte für Formteile und Folien, verwendet, die der Herstellung von klaren, transparenten Dual-Cure-gehärteten Massen, insbesondere Beschichtungen (speziell Klarlackierungen), Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien, dienen.

10

Die Komponenten (I) können indes auch pigmentiert sein. Vorzugsweise enthalten sie dann noch mindestens ein Pigment, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und deckenden, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln.

Die pigmentierten Komponenten (I) werden vor allem für die Herstellung von Dual-Cure-härtbaren Massen, insbesondere Beschichtungsstoffe (speziell Füller, Basislacke und Unidecklacke), Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Vorprodukte für Formteile und Folien, verwendet, die der Herstellung von pigmentierten Dual-Cure-gehärteten Massen, insbesondere Beschichtungen (speziell Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen und Unidecklackierungen), Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien, dienen.

Werden ausschließlich nicht deckende, transparente Pigmente, insbesondere Nanopartikel, verwendet, können die pigmentierten Komponenten (I) auch für die Herstellung von klaren, transparenten Dual-Cure-härtbaren Massen, insbesondere Beschichtungsstoffe (speziell

Klarlacke), Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Vorprodukte von Formteilen und Folien, verwendet werden.

Methodisch weist die Herstellung der Komponenten (I) im Rahmen des
5 erfindungsgemäßen Verfahrens keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt
durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend
beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter
Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen,
Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer,
10 Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen
und/oder Microfluidizer.

Die erfindungsgemäßen Systeme enthalten mindestens eine
erfindungsgemäße Mischungen als die Komponente (II).

15

Die Komponente (II) der erfindungsgemäßen Systeme ist frei von
isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen. Sie enthält Isocyanatgruppen
und keine der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung
aktivierbaren Gruppen. Alternativ enthält sie Isocyanatgruppen und die
20 vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren
Gruppen. Die Isocyanatgruppen oder Isocyanatgruppen und die mit
aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen sind die in überwiegender
Anzahl vorhandenen oder die einzigen, vorzugsweise die einzigen,
reaktiven funktionellen Gruppen in den Komponenten (II).

25

»Überwiegende Anzahl« bedeutet, dass die betreffenden reaktiven
funktionellen Gruppen mehr als 50, vorzugsweise mehr als 60 und
insbesondere mehr als 70 Äquivalent-%, jeweils bezogen auf alle in der
Komponente (II) vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen,
30 ausmachen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den ggf. vorhandenen, von den vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen verschiedenen, zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen um thermisch aktivierbare, nicht isocyanatreaktive, reaktive funktionelle Gruppen, wie Carboxylgruppen, Methylolethergruppen, Epoxidgruppen und/oder blockierte Isocyanatgruppen, wie sie üblicherweise in Einkomponentensystemen eingesetzt werden. Bevorzugt werden zusätzliche reaktive funktionelle Gruppen eingesetzt, die zu den in den Komponenten (I) vorhandenen zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen komplementär sind.

In der Komponente (II) können die Isocyanatgruppen in den unterschiedlichsten Bestandteilen vorliegen. Vorzugsweise liegen sie in Polyisocyanaten vor.

15

Ebenso können in der Komponente (II) die ggf. vorhandenen, vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen in Bestandteilen vorliegen, die von den Polyisocyanaten verschiedenen sind. Vorzugsweise liegen sie indes in den Polyisocyanaten vor. Die betreffenden, ganz besonders bevorzugten Bestandteile werden von der Fachwelt auch als Isocyanatoacrylate bezeichnet.

Vorzugsweise werden die Polyisocyanate aus der Gruppe, bestehend aus Polyisocyanaten, die im statistischen Mittel mindestens 2,0 bis 10, vorzugsweise 2,1 bis 6 blockierte Isocyanatgruppen im Molekül enthalten ausgewählt. Bevorzugt werden die Polyisocyanate aus der Gruppe, bestehend aus Polyisocyanaten, die im statistischen Mittel mindestens eine Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretidiongruppe im Molekül enthalten, ausgewählt.

- Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 170 A 1, Spalte 3, Zeile 61, bis Spalte 6, Zeile 14, und Spalte 10, Zeile 60, bis Spalte 11, Zeile 38, oder den Schriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A 1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A 1, US 5,290,902 A 1, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1, EP 0 531 820 A 1 oder DE 100 05 228 A 1 bekannt. Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung desaktivierten Polyisocyanatpartikel gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP 0 922 720 A 1, EP 1 013 690 A 1 und EP 1 029 879 A 1 oder Nonyltriisocyanat (NTI) in Betracht. Desweiteren kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A 1 beschriebenen Addukte von Polyisocyanaten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen, die noch freie Isocyanatgruppen enthalten, in Betracht.
- Beispiele geeigneter Isocyanatoacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1 beschrieben.

Die Polyisocyanate können noch partiell blockiert sein. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel für die Blockierung eines Teils der freien Isocyanatgruppen in den Polyisocyanaten und Isocyanatoacrylaten sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 170 A 1, Spalte 6, Zeilen 19 bis 53, bekannt.

Vorzugsweise werden die Polyisocyanate und Isocyanatoacrylate nach Art und Menge so ausgewählt, dass die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen nach ihrer Aushärtung einen Speichermodul E' im

gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind (vgl. hierzu das deutsche Patent DE 197 09 467 C 2).

Der Gehalt der Komponenten (II) an den vorstehend beschriebenen Polyisocyanaten und Isocyanatoacrylaten kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Reaktivität dieser Bestandteile und der Anzahl der hierin vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen und dem anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil, das die erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen, die aus den mit Hilfe der betreffenden Komponenten (II) hergestellten Dual-Cure-härtbaren Massen gebildet werden, haben sollen. Vorzugsweise wird der Gehalt der Komponenten (II) an den Polyisocyanaten und Isocyanatoacrylaten so eingestellt, dass in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen ein Gehalt an Polyisocyanaten und Isocyanatoacrylaten von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-% und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Masse, resultiert.

Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen, inklusive den Photoinitiatoren, können die Komponenten (II) noch mindestens einen üblichen und bekannten Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien, von den vorstehend beschriebenen Isocyanatoacrylaten und Polyisocyanaten verschiedenen Vernetzungsmitteln sowie von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorber und reversible Radikalfänger (HALS), enthalten.

Methodisch weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen bzw. der Komponenten (II) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ebenfalls keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe der vorstehend beschriebenen, üblichen und bekannten Mischverfahren und Vorrichtungen vorzugsweise unter Ausschluss von aktinischer Strahlung.

- 10 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erfindungsgemäßen Systeme durch Vermischen mindestens einer, insbesondere einer, Komponente (I) und mindestens einer, insbesondere einer, Komponente (II) und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Dabei können die vorstehend beschriebenen, üblichen und bekannten Mischverfahren und Vorrichtungen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird dabei unter Ausschluss von aktinischer Strahlung gearbeitet.

- Das Mengenverhältnis von Komponente(n) (I) zu Komponente(n) (II) kann sehr breit variieren und richtet sich nach dem Verhältnis der in den Komponenten (I) und (II) jeweils vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen. Vorzugsweise wird das Mengenverhältnis (I):(II) so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der oder den Komponente(n) (I) zu den Isocyanatgruppen in der oder den Komponente(n) (II) 0,5:1 bis 1:0,5, bevorzugt 0,6:1 bis 1:0,6, besonders bevorzugt 0,7:1 bis 1:0,7, ganz besonders bevorzugt 0,8:1 bis 1:0,8 insbesondere 0,9:1 bis 1:0,9 beträgt.

- Überraschenderweise können die vorstehend beschriebenen Komponenten (I) der erfindungsgemäßen Systeme lange Zeit auch bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise bei ihrer Verschiffung in

Container während des Sommers und/oder bei langer Lagerung im Freien auftreten, ohne Verlust ihrer technologischen Eigenschaften transportiert und/oder gelagert werden. Sie widerstehen auch hohen und andauernden Scherkräften, wie sie beispielsweise bei ihrer Herstellung und
5 Verarbeitung insbesondere im Lackierbetrieb in Ringleitungen, in Förderaggregaten, wie Zahnradpumpen, und/oder bei der Mahlung pigmentierter Komponenten (I) in Mahlaggregaten auftreten und lokal oder zur Temperaturerhöhung der Komponenten (I) insgesamt führen. Insgesamt verändern sich die technologischen Eigenschaften der
10 Komponenten (I) bei mechanischer und/oder thermischer Belastung nicht nachteilig - und dies auch nicht unter der Einwirkung von Licht.

Besonders überraschend ist, dass die erfindungsgemäßen Mischungen bzw. die vorstehend beschriebenen Komponenten (II) der
15 erfindungsgemäßen Systeme dieselben vorteilhaften Eigenschaften aufweisen.

Die vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere die erhöhte Stabilität, der vorstehend beschriebenen Komponenten (I) und (II) vereinfacht die
20 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Systeme in logistischer, technischer und wirtschaftlicher Hinsicht. Vor allem sind die erfindungsgemäßen Systeme mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hervorragend reproduzierbar.

25

Dabei weisen die aus den erfindungsgemäßen Systemen hergestellten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen bei einer hohen Reaktivität eine sehr gute Topfzeit oder Verarbeitungszeit von mehreren Stunden bis zu einem Arbeitstag auf, was ihre weitere Verarbeitung
30 besonders vereinfacht. Dadurch können die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen mit besonderem Vorteil in vielfältiger Weise als

pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Vorprodukte für Formteile und Folien, bevorzugt Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, Füller, Basislacke und Unidecklacke, verwendet werden.

5

Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen dienen der Herstellung von erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen, vorzugsweise von Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteilen und Folien, bevorzugt Beschichtungen, besonders bevorzugt

10 Klarlackierungen, Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen und Unidecklackierungen, ganz besonders bevorzugt Klarlackierungen und insbesondere Klarlackierungen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, die nach den üblichen und bekannten Nass-in-

15 nass-Verfahren hergestellt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-gehärteten Massen werden die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert.

20

Vorzugsweise werden für die Herstellung von erfindungsgemäßen Folien und Formteilen übliche und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die

25 erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen für die Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen und Dichtungen verwendet, werden permanente Substrate eingesetzt, wie die Fortbewegungsmittel,

30 inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teile hiervon, Bauwerke

im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, Kleinteile, elektrotechnische Bauteile und Bauteile für weiße Ware. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als Substrate
5 dienen.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für das jeweilige Stoffgemisch geeigneten
10 Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt.

Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer
15 Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der Dual-Cure-härtbaren Massen zu vermeiden.

Die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen erfolgt im Allgemeinen nach einer gewissen Ruhezeit oder
20 Abluftzeit. Sie kann eine Dauer von 30 Sekunden bis 2 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 1 bis 45 Minuten haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten Dual-Cure-härtbaren Massen und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel und/oder Wasser. Die Ablüftung
25 kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.

Die thermische Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-
30 härtparen Massen kann beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitztes Öl

oder erhitzte Waizen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische
5 Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

Bevorzugt werden die applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen mit UV-Strahlung gehärtet. Vorzugsweise wird bei der
10 Bestrahlung eine Strahlendosis von 80 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 1.500 und besonders bevorzugt 500 bis 1.200 mJcm^{-2} eingesetzt, wobei der Bereich $< 1.200 \text{ mJcm}^{-2}$ ganz besonders bevorzugt ist. Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der
15 Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt. Vorzugsweise liegt die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis 3×10^5 , bevorzugt 2×10^0 bis 2×10^5 , besonders bevorzugt 3×10^0 bis $1,5 \times 10^5$ und
20 insbesondere 5×10^0 bis $1,2 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$.

Als Strahlenquellen dienen beispielsweise Hoch- oder Mitteldruckquecksilberdampflampen, wobei der Quecksilberdampf durch Modifizierung mit anderen Elementen wie Gallium oder Eisen modifiziert
25 sein kann. Lasergepulste Lampen, die unter der Bezeichnung UV-Blitzlichtstrahler bekannt sind, Halogenlampen oder Excimerstrahler können ebenfalls verwendet werden. Die Lampen und Strahler können mit Filtern ausgestattet sein, die den Austritt eines Teils des emittierten Strahlerspektrums verhindern. Beispielsweise kann aus
30 arbeitshygienischen Gründen die dem UV-C- oder dem UV-C- und UV-B-Bereich zugeordnete Strahlung herausgefiltert werden. Lampen und

Strahler, die nur UV-A-Strahlung und gegebenenfalls längerwelligere Strahlung emittieren, können insbesondere dort vorteilhaft eingesetzt werden, wo die Gefährdung von Menschen durch energiereiche UV-Strahlung nicht durch andere Maßnahmen wie Abschirmung unterbunden
5 werden kann.

Die UV-Strahler oder -Lampen, insbesondere die UV-A-Strahler oder -Lampen, können ortsunbeweglich installiert oder beweglich sein, sodass die zu bestrahlenden Güter mittels mechanischer Vorrichtungen an der
10 Strahlenquelle vorbei bewegt oder die UV-Strahler oder -Lampen an den zu bestrahlenden, stationären Gütern vorüber geführt werden.

Geeignete UV-A-Strahler oder -Lampen werden beispielsweise von der Firma Panacol-Elosol GmbH, Oberursel, Bundesrepublik Deutschland,
15 unter der Bezeichnung UV-H 254, Quick-Start UV 1200, UV-F 450, UV-P 250C, UV-P 280/6 oder UV-F 900 vertrieben. Weitere geeignete UV-Strahler oder -Lampen sind aus R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16,
20 Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, bekannt. Geeignete Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

Der Abstand von den zu bestrahlenden applizierten erfindungsgemäßen
25 Dual-Cure-härtbaren Massen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der
30 Verfahrensparameter angepasst werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die

direkter Strahlung nicht zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das

5 Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

Vorzugsweise wird die Bestrahlung unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre oder unter völligem Ausschluss von Sauerstoff, d. h. unter einer Inertgasatmosphäre, durchgeführt.

10

„Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Vorzugsweise liegt der maximale Gehalt der sauerstoffabgereicherten Atmosphäre bei 18, bevorzugt 16, besonders bevorzugt 14, ganz

15 besonders bevorzugt 10 und insbesondere 6,0 Vol.-%.

Unter Inertgas wird ein Gas verstanden, das unter den angewandten Härtungsbedingungen durch die aktinische Strahlung nicht zersetzt wird, die Härtung nicht inhibiert und nicht mit den applizierten

20 erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen reagiert. Vorzugsweise werden Stickstoff, Kohlendioxid, Verbrennungsgase, Helium, Neon oder Argon, insbesondere Stickstoff und/oder Kohlendioxid, verwendet.

Die applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen können

25 außerdem bei der Bestrahlung mit Medien abgedeckt werden, die für die aktinische Strahlung transparent sind, unter den angewandten Härtungsbedingungen durch die aktinische Strahlung nicht zersetzt werden, die Härtung nicht inhibieren und nicht mit den applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-härtbaren Massen reagieren. Beispiele

30 geeigneter Medien sind Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten wie Wasser.

Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung kann stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß
5 ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt verwendet. Es ist dabei von Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen,
10 Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Fortbewegungsmitteln, inklusive Fluggeräte, Schiffe, Schienenfahrzeuge, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge und Kraftfahrzeuge, und Teilen hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon,
15 Türen, Fenstern, Möbeln, Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Felgen oder Radkappen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Wickelgüter (Spulen, Statoren, Rotoren) und Bauteilen für weiße Ware, wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kühlschrankverkleidungen oder Waschmaschinenverkleidungen.

20 Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt
25 sind, weisen hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und eine besonders lange Gebrauchsdauer auf.

Beispiele und Vergleichsversuche

30 Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats

In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in die Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während weiterer zwei Stunden auf 140 °C unter Rühren erhitzt und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymerisats (A) wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt.

Die resultierende Lösung wies einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper, eine OH-Zahl von 175 mg KOH/g Festkörper und eine Glasübergangstemperatur von -21 °C auf.

Beispiel 1 und Vergleichsversuch V 1

Herstellung der Komponenten I (Beispiel 1) und V 1 (Vergleichsversuch V 1)

Die Komponenten I (Beispiel 1) und V 1 (Vergleichsversuch V 1) wurden durch das Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden 5 Mischungen hergestellt.

Tabelle: Die stoffliche Zusammensetzung der Komponenten I (Beispiel 1) und V 1 (Vergleichsversuch V 1)

Bestandteil	Gewichtsteile	
	V 1	I
5 Methacrylatcopolymerisat des Herstellbeispiels 1	35,9	35,9
10 Dipentaerythritpentaacrylat	20	20
UV-Absorber (substituiertes Hydroxyphenyltriazin)	1,0	1,0
HALS (N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)	1,0	1,0
15 Netzmittel (Byk ® 306 der Firma Byk Chemie)	0,4	0,4
Butylacetat	27,4	29,2
20 Solventnaphtha ®	10,8	12,5
Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	2,0	-
25 Genocure ® MBF (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Rahn)	1,0	-
Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG)	0,5	-
30 Summe:	100	100

Die Komponenten I und V 1 wurden in helle Glasflaschen abgefüllt und bei 8 °C, Raumtemperatur (RT) und 40 °C am Tageslicht und im Dunkeln gelagert. Die Proben wurden wie folgt bezeichnet:

5

Serie I-1: I-1 (8 °C/hell), I-1 (RT/hell), I-1 (40 °C/hell);

Serie I-2: I-2 (8 °C/dunkel), I-2 (RT/dunkel), I-2 (40 °C/dunkel);

Serie V 1-1: V 1-1 (8 °C/hell), V 1-1 (RT/hell), V 1-1 (40 °C/hell) und

10 Serie V 1-2: V 1-2 (8 °C/dunkel), V 1-2 (RT/dunkel), V 1-2 (40 °C/dunkel).

Während die Komponenten I auch nach 28 Tagen der Lagerung im Hellen und im Dunkeln (Serien I-1 und I-2) keine Veränderungen zeigte, waren die Proben der Serie V 1-1 bereits nach kurzer Zeit vollständig geliert: V 1-1 (8 °C/hell): 10 Tage; V 1-1 (RT/hell): 3 Tage; V 1-1 (40 °C/hell): 1 Tag. Bei der Probe V 1-2 (40 °C/dunkel) der Serie V 1-2 trat eine signifikante Erhöhung der Viskosität ein; nur die Proben V 1-2 (8 °C/dunkel) und V 1-2 (RT/dunkel) zeigten nach 28 Tagen nur minimale Anstiege der Viskosität.

15

20 Demnach erforderte die Komponente V 1 einen erheblich höheren Aufwand bei der Lagerung und bei dem Transport als die Komponente I, um verwendbar zu bleiben.

Beispiel 2 und Vergleichsversuch V 2

25

Herstellung der Komponenten II (Beispiel 2) und V 2 (Vergleichsversuch V 2)

Die Komponenten II (Beispiel 2) und V 2 (Vergleichsversuch V 2) wurden
30 durch das Vermischen der in der Tabelle angegebenen Bestandteile in der

angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt.

Tabelle: Die stoffliche Zusammensetzung der Komponenten II (Beispiel 2) und V 2 (Vergleichsversuch V 2)

Bestandteil	Gewichtsteile	
	II	V 2
5		
<hr/>		
10 Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VPLS 2337 der Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylen-diisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%)	27,84	27,84
15 Isocyanatoacrylat auf der Basis des Trimeren von Isophorondiisocyanat (70,5 %ig in Butylacetat; Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%; hergestellt analog Beispiel 1 der EP. 0 928 800 A 1)	6,96	6,96
20 Verdünner	3,48	5,98
Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	2,0	-
25 Genocure ® MBF (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Rahn)	1,0	-
Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG)	0,5	-
30 Summe:	40,78	40,78
<hr/>		

Die Komponenten II und V 2 wurden in Glasflaschen gefüllt und bei 60 °C im Dunkeln gelagert. Die Komponente V 2 wies auch nach 28 Tagen
5 keinen Viskositätsanstieg auf. Überraschenderweise war dies auch bei der Komponente II der Fall.

Somit war nachgewiesen, dass das erfindungsgemäße System aus Komponente I gemäß Beispiel 1 und Komponente II gemäß Beispiel 2 im
10 Gegensatz zu dem System aus Komponente V 1 gemäß Vergleichsversuch V 1 und Komponente V 2 gemäß Vergleichsversuch V 2 ohne großen Aufwand völlig lagerstabil war.

Beispiel 3 und Vergleichsversuch V 3

15

Die Herstellung der Klarlacke (I + II) (Beispiel 3) und (V 1 + V 2) (Vergleichsversuch V.3) und von Mehrschichtlackierungen hieraus

Für das Beispiel 3 wurden 100 Gewichtsteile der Komponente I-1 (40
20 °C/hell) (Lagerzeit 28 Tage) gemäß Beispiel 1 und 40,78 Gewichtsteile der Komponente II (Lagerzeit 28 Tage bei 60 °C) gemäß Beispiel 2 verwendet.

Für den Vergleichsversuch V 3 wurden 100 Gewichtsteile der frisch hergestellten Komponente V 1 gemäß Vergleichsversuch V 1 und 40,78
25 Gewichtsteile der frisch hergestellten Komponente V 2 gemäß Vergleichsversuch V 2 verwendet.

Nach dem Vermischen der jeweiligen Komponenten wurden die resultierenden Klarlacke homogenisiert.

30

Zur Herstellung der Mehrschichtlackierungen wurden Stahltafeln nacheinander mit kathodisch abgeschiedenen und während 20 Minuten bei 170 °C eingebrannten Elektrotauchlackierungen einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden
5 die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierenden Füllerschichten wurden während 30 Minuten bei 90 °C eingebrannt, so dass eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde ein
10 handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm appliziert, wonach die resultierenden Wasserbasislacksschichten während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet wurden. Anschließend wurden die Klarlacke (I + II) und (V 1 + V 2) mit einer Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer
15 Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Härtung der Wasserbasislacksschichten und der Klarlacksschichten erfolgte während 5 Minuten bei Raumtemperatur, während 10 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.500 mJ/cm², und abschließend während 20 Minuten bei 140 °C. Bei der Härtung mit UV-
20 Strahlung wurde eine sauerstoffabgereicherte Atmosphäre aus Luft/Stickstoff mit 5 Vol.-% Sauerstoff angewandt.

Überraschenderweise wiesen die Mehrschichtlackierungen des Beispiels 1 und des Vergleichsversuchs V 3 im Wesentlichen dasselbe
25 hervorragende Eigenschaftsprofil auf.

Sie waren sehr brillant und wiesen einen Glanz (20 °) nach DIN 67530 von 90 auf. Die Mikroeindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN, Fischerscope 100V mit Diamantenpyramide nach Vickers) lag bei 138.

Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Der Glanzverlust lag bei nur 3,5 Einheiten (20°).

5

Außerdem wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Bürstentests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 17 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Der Glanzverlust nach Beschädigung lag bei nur 1,5 Einheiten (20°).

10

Bei dem in der Fachwelt bekannten DaimlerChrysler-Gradientenofentest zeigten sich erste Beschädigungen der Mehrschichtlackierungen durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 53 °C und durch Baumharz erst ab 55 °Celsius. Auch die Etch-Beständigkeit war hervorragend.

15

Beide Mehrschichtlackierungen wiesen einen hervorragenden Verlauf auf und waren frei von Oberflächenstörungen, wie Stippen, Kocher und Nadelstiche.

20 Dies untermauerte, dass der aus der thermisch und mit Strahlung belasteten Komponente I des Beispiels 1 hergestellte Klarlack (I + II) des Beispiels 3 dem aus der frisch hergestellten, weder durch Strahlung noch thermisch belasteten Komponente V 1 des Vergleichsversuchs V 1 hergestellte Klarlack (V 1 + V 2) des Vergleichsversuchs V 3 völlig
25 gleichwertig war.

30

Patentansprüche

1. Von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freie Mischungen,
enthaltend
- 5
- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung
aktivierbare Gruppen oder
 - Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare
Gruppen
- 10
- als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen
reaktiven funktionellen Gruppen sowie mindestens einen durch
aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator.
- 15
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
aktinische Strahlung UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung ist.
3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass der mit aktinischer Strahlung aktivierbare Initiator ein
Photoinitiator ist.
- 20
4. Mischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der
Photoinitiator aus der Gruppe, bestehend aus unimolekularen (Typ
I) und bimolekularen (Typ II) Photoinitiatoren ausgewählt ist.
- 25
5. Mischungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der
Photoinitiator des Typs I aus der Gruppe, bestehend aus
Benzophenonen in Kombination mit tertiären Aminen,
Alkylbenzophenonen, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon
(Michlers Keton), Anthron und halogenierten Benzophenonen, und
- 30

- der Photoinitiator des Typs II aus der Gruppe, bestehend aus Benzoinen, Benzoinderivaten, insbesondere Benzoinethern, Benzilketalen, Acylphosphinoxiden, insbesondere bei, 4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, Phenylglyoxylsäureestern, Campherchinon, alpha-Aminoalkylphenonen, alpha,alpha-Dialkoxyacetophenonen und alpha-Hydroxyalkylphenonen, ausgewählt sind.
- 5
6. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten.
- 10
7. Mischungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Halogen-Einzelbindungen, Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- und Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen und -Doppelbindungen sowie Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen, ausgewählt ist.
- 15
- 20
8. Mischungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung („Doppelbindung“) ist.
- 25
9. Mischungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylgruppen;
- 30

Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylethergruppen und Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylestergruppen, vorhanden ist.

5

10. Mischungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe eine Acrylatgruppen ist.

10 11. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen Hydroxylgruppen, Thiolgruppen, primären und sekundären Aminogruppen und Iminogruppen sind.

15 12. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen oder die Isocyanatgruppen und die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen die einzigen in der Mischung vorhandenen, reaktiven funktionellen Gruppen sind.

20

13. Verwendung der Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Vernetzungsmittelkomponenten (Komponenten II) von mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensystemen.

25

14. Mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltende Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, bestehend aus

30

(I) mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen als die in

überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, und

(II) mindestens einer von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponente, enthaltend

- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder

- Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen

als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen,

dadurch gekennzeichnet, dass die überwiegende oder die gesamte Menge des durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiators in der oder den Komponente(n) (II) vorhanden ist.

15. Zwei- und Mehrkomponentensysteme nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Menge des durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiators in der oder den Komponente(n) (II) vorhanden ist.

16. Zwei- und Mehrkomponentensysteme nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen und die isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen die einzigen in der oder den Komponente(n) (I) vorhanden, reaktiven funktionellen Gruppen sind.

17. Zwei- und Mehrkomponentensysteme nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen oder die Isocyanatgruppen und die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen die einzigen in der oder den Komponente(n) (II) vorhandenen, reaktiven funktionellen Gruppen sind.
18. Zwei- und Mehrkomponentensysteme nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der oder den Komponente(n) (I) zu den Isocyanatgruppen in der oder den Komponente(n) (II) 0,5:1 bis 1:0,5 beträgt.
19. Verfahren zur Herstellung von mindestens einen durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiator enthaltenden Zwei- oder Mehrkomponentensystemen, bestehend aus
- (I) mindestens einer von Isocyanatgruppen freien Komponente, enthaltend mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen und isocyanatreaktive funktionelle Gruppen als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen, und
- (II) mindestens einer von isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen freien Komponente, enthaltend
- Isocyanatgruppen und keine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen oder
 - Isocyanatgruppen und mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen,

als die in überwiegender Anzahl vorhandenen oder die einzigen reaktiven funktionellen Gruppen,

5 durch separate Herstellung der Komponenten (I) und (II), dadurch gekennzeichnet, dass man die überwiegende oder die gesamte Menge des durch aktinische Strahlung aktivierbaren Initiators der oder den Komponente(n) (II) zusetzt.

10 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente(n) (II) mindestens eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet.

15 21. Verwendung der Zwei- und Mehrkomponentensysteme gemäß einem der Ansprüche 14 bis 18 oder der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 19 oder 20 hergestellten Zwei- und Mehrkomponentensysteme für die Herstellung von thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure-) härtbaren Massen.

20 22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Dual-Cure-härtbaren Massen als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe Dichtungsmassen sowie das Vorprodukte für Folien und Formteile dienen.

25 23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe der Herstellung von Klarlackierungen dienen.

30 24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Klarlackierungen Bestandteil von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/16 C08G18/81 C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 347 003 A (HUNTSMAN INT LLC) 24 September 2003 (2003-09-24) example 4c	1-12
X	EP 0 952 170 A (BAYER AG) 27 October 1999 (1999-10-27) examples 3-5	1-24
X	EP 0 393 007 A (MONSANTO CO) 17 October 1990 (1990-10-17) example 9	1-24
X	DE 198 53 813 A (HENKEL KGAA) 17 June 1999 (1999-06-17) example 1	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2004

Date of mailing of the international search report

08/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/002475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 632 329 A (CIBA GEIGY AG) 4 January 1995 (1995-01-04) examples A5,A6,A9 -----	1-12
X	EP 0 287 736 A (GORE & ASS) 26 October 1988 (1988-10-26) example 1 -----	1-12
A	DE 101 29 970 A (BASF COATINGS AG) 9 January 2003 (2003-01-09) example 1 -----	1-24

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1347003	A	24-09-2003	EP 1347003 A1	24-09-2003
EP 0952170	A	27-10-1999	DE 19818312 A1	28-10-1999
			AU 739564 B2	18-10-2001
			AU 2399099 A	04-11-1999
			CA 2269412 A1	23-10-1999
			CZ 9901427 A3	17-11-1999
			EP 0952170 A1	27-10-1999
			JP 2000026800 A	25-01-2000
			NO 991919 A	25-10-1999
			PL 332663 A1	25-10-1999
			US 6335381 B1	01-01-2002
EP 0393007	A	17-10-1990	US 4937147 A	26-06-1990
			AU 620233 B2	13-02-1992
			AU 5297890 A	11-10-1990
			BR 9001669 A	14-05-1991
			CA 2014176 A1	10-10-1990
			EP 0393007 A1	17-10-1990
			JP 2293139 A	04-12-1990
			MX 167297 B	15-03-1993
DE 19853813	A	17-06-1999	DE 19853813 A1	17-06-1999
			AT 250093 T	15-10-2003
			BR 9813544 A	10-10-2000
			CA 2313148 A1	17-06-1999
			DE 59809666 D1	23-10-2003
			DK 1037934 T3	26-01-2004
			WO 9929754 A1	17-06-1999
			EP 1037934 A1	27-09-2000
			HU 0004585 A2	28-04-2001
			JP 2001525467 T	11-12-2001
			PL 341052 A1	26-03-2001
			PT 1037934 T	27-02-2004
			TR 200001675 T2	21-11-2000
			US 2003032691 A1	13-02-2003
			US 6482869 B1	19-11-2002
EP 0632329	A	04-01-1995	AT 160888 T	15-12-1997
			AU 683256 B2	06-11-1997
			AU 6603994 A	23-02-1995
			CA 2127200 A1	03-01-1995
			CN 1102825 A	24-05-1995
			CZ 9401610 A3	18-01-1995
			DE 59404708 D1	15-01-1998
			DK 632329 T3	04-05-1998
			EP 0632329 A1	04-01-1995
			ES 2109647 T3	16-01-1998
			FI 943129 A	03-01-1995
			GR 3025768 T3	31-03-1998
			HK 1003846 A1	06-11-1998
			HU 69305 A2	28-09-1995
			IL 110171 A	11-04-1999
			JP 7089925 A	04-04-1995
			MX 9404973 A1	31-01-1995
			NO 942495 A	03-01-1995
			NZ 260892 A	27-02-1996
			PL 304064 A1	09-01-1995

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0632329	A		US 5527925 A	18-06-1996
			US 5612389 A	18-03-1997
			US 5612391 A	18-03-1997
			US 5621018 A	15-04-1997
			ZA 9404758 A	03-01-1995
EP 0287736	A	26-10-1988	AT 96834 T	15-11-1993
			AU 594500 B2	08-03-1990
			AU 7839787 A	27-10-1988
			DE 3788061 D1	09-12-1993
			DE 3788061 T2	17-03-1994
			DK 217988 A	09-01-1989
			EP 0287736 A2	26-10-1988
			FI 881861 A	22-10-1988
			GB 2204049 A	02-11-1988
			JP 63278922 A	16-11-1988
			NO 880245 A	24-10-1988
			PT 87264 A , B	01-05-1988
DE 10129970	A	09-01-2003	DE 10129970 A1	09-01-2003
			CA 2441400 A1	03-01-2003
			WO 03000812 A1	03-01-2003
			EP 1397449 A1	17-03-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002475

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D175/16 C08G18/81 C08G18/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 347 003 A (HUNTSMAN INT LLC) 24. September 2003 (2003-09-24) Beispiel 4c	1-12
X	EP 0 952 170 A (BAYER AG) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) Beispiele 3-5	1-24
X	EP 0 393 007 A (MONSANTO CO) 17. Oktober 1990 (1990-10-17) Beispiel 9	1-24
X	DE 198 53 813 A (HENKEL KGAA) 17. Juni 1999 (1999-06-17) Beispiel 1	1-12
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002475

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 632 329 A (CIBA GEIGY AG) 4. Januar 1995 (1995-01-04) Beispiele A5,A6,A9 -----	1-12
X	EP 0 287 736 A (GORE & ASS) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) Beispiel 1 -----	1-12
A	DE 101 29 970 A (BASF COATINGS AG) 9. Januar 2003 (2003-01-09) Beispiel 1 -----	1-24

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1347003 A	24-09-2003	EP 1347003 A1	24-09-2003
EP 0952170 A	27-10-1999	DE 19818312 A1	28-10-1999
		AU 739564 B2	18-10-2001
		AU 2399099 A	04-11-1999
		CA 2269412 A1	23-10-1999
		CZ 9901427 A3	17-11-1999
		EP 0952170 A1	27-10-1999
		JP 2000026800 A	25-01-2000
		NO 991919 A	25-10-1999
		PL 332663 A1	25-10-1999
		US 6335381 B1	01-01-2002
EP 0393007 A	17-10-1990	US 4937147 A	26-06-1990
		AU 620233 B2	13-02-1992
		AU 5297890 A	11-10-1990
		BR 9001669 A	14-05-1991
		CA 2014176 A1	10-10-1990
		EP 0393007 A1	17-10-1990
		JP 2293139 A	04-12-1990
		MX 167297 B	15-03-1993
DE 19853813 A	17-06-1999	DE 19853813 A1	17-06-1999
		AT 250093 T	15-10-2003
		BR 9813544 A	10-10-2000
		CA 2313148 A1	17-06-1999
		DE 59809666 D1	23-10-2003
		DK 1037934 T3	26-01-2004
		WO 9929754 A1	17-06-1999
		EP 1037934 A1	27-09-2000
		HU 0004585 A2	28-04-2001
		JP 2001525467 T	11-12-2001
		PL 341052 A1	26-03-2001
		PT 1037934 T	27-02-2004
		TR 200001675 T2	21-11-2000
		US 2003032691 A1	13-02-2003
		US 6482869 B1	19-11-2002
EP 0632329 A	04-01-1995	AT 160888 T	15-12-1997
		AU 683256 B2	06-11-1997
		AU 6603994 A	23-02-1995
		CA 2127200 A1	03-01-1995
		CN 1102825 A	24-05-1995
		CZ 9401610 A3	18-01-1995
		DE 59404708 D1	15-01-1998
		DK 632329 T3	04-05-1998
		EP 0632329 A1	04-01-1995
		ES 2109647 T3	16-01-1998
		FI 943129 A	03-01-1995
		GR 3025768 T3	31-03-1998
		HK 1003846 A1	06-11-1998
		HU 69305 A2	28-09-1995
		IL 110171 A	11-04-1999
		JP 7089925 A	04-04-1995
		MX 9404973 A1	31-01-1995
		NO 942495 A	03-01-1995
		NZ 260892 A	27-02-1996
		PL 304064 A1	09-01-1995

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0632329	A		US	5527925 A	18-06-1996
			US	5612389 A	18-03-1997
			US	5612391 A	18-03-1997
			US	5621018 A	15-04-1997
			ZA	9404758 A	03-01-1995
EP 0287736	A	26-10-1988	AT	96834 T	15-11-1993
			AU	594500 B2	08-03-1990
			AU	7839787 A	27-10-1988
			DE	3788061 D1	09-12-1993
			DE	3788061 T2	17-03-1994
			DK	217988 A	09-01-1989
			EP	0287736 A2	26-10-1988
			FI	881861 A	22-10-1988
			GB	2204049 A	02-11-1988
			JP	63278922 A	16-11-1988
			NO	880245 A	24-10-1988
			PT	87264 A ,B	01-05-1988
DE 10129970	A	09-01-2003	DE	10129970 A1	09-01-2003
			CA	2441400 A1	03-01-2003
			WO	03000812 A1	03-01-2003
			EP	1397449 A1	17-03-2004